

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

|                              |   |                               |
|------------------------------|---|-------------------------------|
| In re Patent Application of  | ) | Attorney Docket No.: TSUK0008 |
| Shin TAKANEZAWA et al.       | ) | Confirmation No.: Unassigned  |
| Serial No.: Unassigned       | ) |                               |
| Filed: February 9, 2004      | ) | Group Art Unit: Unassigned    |
|                              | ) | Examiner: Unassigned          |
| For: METHOD FOR PREPARING AN | ) | Date: February 9, 2004        |
| INSULATING RESIN             |   |                               |
| COMPOSITION...               |   |                               |

**SUBMISSION OF CLAIM FOR PRIORITY AND PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

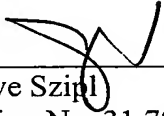
Sir:

It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

| <u>Application No.</u> | <u>Country of Origin</u> | <u>Filing Date</u> |
|------------------------|--------------------------|--------------------|
| 2003-039456            | JP                       | 02/18/2003         |

Respectfully submitted,

*GRIFFIN & SZIPL, P.C.*

  
\_\_\_\_\_  
Joerg-Uwe Szimpl  
Registration No. 31,799

GRIFFIN & SZIPL, P.C.  
Suite PH-1  
2300 Ninth Street, South  
Arlington, VA 22204

Telephone: (703) 979-5700  
Facsimile: (703) 979-7429  
Email: g&s@szimpl.com  
Customer No.: 24203

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月18日  
Date of Application:

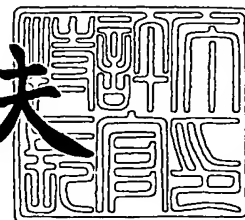
出願番号 特願2003-039456  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-039456]

出願人 日立化成工業株式会社  
Applicant(s):

2004年 1月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3110892



【書類名】 特許願

【整理番号】 KP-10562

【提出日】 平成15年 2月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式  
会社 総合研究所内

【氏名】 高根沢 伸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式  
会社 総合研究所内

【氏名】 森田 高示

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式  
会社 総合研究所内

【氏名】 渡辺 貴子

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078662

【弁理士】

【氏名又は名称】 津国 肇

【電話番号】 03(3502)7212

【選任した代理人】

【識別番号】 100075225

【弁理士】

【氏名又は名称】 篠田 文雄



【選任した代理人】

【識別番号】 100113653

【弁理士】

【氏名又は名称】 東田 幸四郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 023836

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 絶縁樹脂組成物及びその使用

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ビフェニル構造を有するノボラック型エポキシ樹脂、  
(B) カルボン酸変性アクリロニトリルブタジエンゴム粒子、  
(C) トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂、  
(D) フェノール性水酸基含有リン化合物、及び  
(E) 無機フィラー  
を含む絶縁樹脂組成物。

【請求項 2】 (C) 成分が、窒素含有量が 12 ～ 22 重量%のトリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂である、請求項 1 記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) 成分中のエポキシ基の個数に対する、(C) 成分及び  
(D) 成分中の水酸基の個数の合計の比が、0.6 ～ 1.3 である、請求項 1 又は 2 記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項 4】 (B) 成分の重量に対する (A) 成分の重量が、 $88/12 \sim 98/2$  である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項 5】 (D) 成分が、リン原子換算で、(A) ～ (D) 成分の重量の合計中、1.5 ～ 2.5 重量%である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の絶縁樹脂組成物を支持体表面に半硬化させた、支持体付き絶縁フィルム。

【請求項 7】 請求項 6 記載の支持体付き絶縁フィルムのフィルムを硬化させた絶縁層を含む、多層配線板。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の絶縁樹脂組成物を硬化させた絶縁層を含む、多層配線板。

【請求項 9】 下記工程：

(イ) 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の絶縁樹脂組成物を、内層回路を有する基板に塗工する工程、

(ロ) 絶縁樹脂組成物を硬化させて絶縁層を得る工程、及び  
(ハ) 絶縁層表面に外層回路を形成する工程、  
を含む、多層配線板の製造方法。

【請求項 10】 下記工程：

(イ') 請求項 6 記載の支持体付き絶縁フィルムを内層回路を有する基板上に積層する工程、

(ロ') 支持体付き絶縁フィルムのフィルムを硬化させて絶縁層を得る工程、並びに

(ハ') 絶縁層表面に外層回路を形成する工程、  
を含む、多層配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、絶縁樹脂組成物、並びにそれを用いた支持体付き絶縁フィルム、多層配線板及び多層配線板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

多層配線板の製造方法としては、回路パターンを形成した絶縁基板上に、ガラスクロスにエポキシ樹脂を含浸し半硬化状態にした材料（プリプレグと呼ばれる）を銅箔と重ねて、熱プレスにより積層一体化した後、ドリルで層間接続用の孔をあけ、次いで孔の内壁と銅箔表面上に無電解めっきを行い、必要ならば更に電解めっきを行って導体層として必要な厚さとした後、不要な銅を除去して回路パターンを形成する方法が一般的である。

【0003】

ところで、近年、電子機器の小型化、軽量化、多機能化の一段の進展に伴い、LSI やチップ部品等の高集積化が進み、その形態も多ピン化、小型化へと急速に変化している。このため、電子部品の実装密度を向上させるために、多層配線板については、配線の微細化の開発が進められている。これらの要求に合致する多層配線板の製造手法として、ガラスクロスを用いずに、絶縁樹脂組成物をプリ

プレグの代わりに用いて絶縁層を形成し、必要な部分のみビアホールで層間接続しながら多層化させていくビルドアップ法があり、軽量化や小型化、微細化に適した手法として主流になりつつある。

#### 【0004】

ビルドアップ法に用いる絶縁樹脂組成物については、例えば回路充填性に優れた接着フィルム（例えば、特許文献1参照）、半硬化状態での取り扱い性や難燃性に優れた樹脂組成物（例えば、特許文献2参照）が開示されている。

#### 【0005】

多層配線板の製造において、ガラスクロスを用いずに、絶縁樹脂組成物から絶縁層を形成する場合、絶縁層の機械的物性の善し悪しが多層配線板の特性に大きく影響する。具体的には、絶縁層が、硬く、伸びが小さく、脆い性質を有する場合、多層配線板の製品サイズへの打ち抜き加工時に、絶縁層にクラックや欠けが生じ、導通や絶縁信頼性に大きな支障を与えることになる。なお、絶縁層の伸びを大きくするには、一般に、絶縁樹脂組成物に高分子量の熱可塑性樹脂を導入する手法がとられるが、これらの導入は、ガラス転移点を低下させ、熱膨張係数の増大や電気特性を損なうという欠点を伴うものである。

#### 【0006】

また、ガラスクロスを用いない場合、絶縁層は、熱による膨張が大きくなりやすく、基材、導体（銅）、はんだ等との間で膨張率のミスマッチが起こり、その結果、絶縁層内部にクラックが生じて接続信頼性を著しく損ねることがある。なお、一般に要求される絶縁層の熱膨張係数は50ppm以下（30～100℃）というレベルである。

#### 【0007】

更に、情報処理速度が高速化する今日では、伝送損失の低下が一段と重要であり、特に高周波領域での情報量が増加していることから、1GHz領域で誘電率3.5以下、誘電損失0.015以下を発現できる絶縁樹脂が必要とされている。

#### 【0008】

これらの性能、すなわち、硬化させて絶縁層とした際に、機械的や熱的な応力集中に耐えられるような伸びの大きさと、低温・高温での繰り返し使用時にも接

続信頼性を保持しうる熱膨脹係数の低さと、誘電率と誘電損失の低さに示される、優れた電気特性を同時に満足するような絶縁樹脂組成物が、今日要求されるようになってきている。

#### 【0009】

なお、これらの性能に加え、絶縁樹脂組成物は、導体層との接着性が高い絶縁層が得られるものであることも、最近では要求されている。配線の微細化のためには、回路形成時のエッチング精度の点から、絶縁層と導体層を接着させる界面の粗さは小さい方が好ましく、最近では、銅箔の粗化の粗さを従来の  $7 \sim 8 \mu\text{m}$  ( $R_z$ ) から  $3 \sim 4 \mu\text{m}$  ( $R_z$ ) まで低下させた低粗化箔が実用化されている。しかしながら、低粗化箔である程、導体層と絶縁層の接着強度は低下しやすい。このため、低粗化箔でも高い接着強度を発現できる絶縁樹脂組成物であることが、要求されている。しかも、環境問題の意識の高まりから、絶縁樹脂組成物は、ハロゲンフリーでありながら難燃化に優れるものであることが、要求されている。一般に、非ハロゲン系難燃剤の性能は、臭素系難燃剤等のハロゲン系難燃剤に及ばないことが多く、その一方で、非ハロゲン系難燃剤の絶縁樹脂組成物への配合量を多くすることで難燃性能を得ようとする、他の特性に影響を与えかねないという懸念がある。

#### 【0010】

##### 【特許文献1】

特開平11-87927号公報

##### 【特許文献2】

特開2000-256537号公報

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このような問題を解決するために研究を進めた結果、(A) ビフェニル構造を有するノボラック型エポキシ樹脂、(B) カルボン酸変性アクリロニトリルブタジエンゴム粒子、(C) トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂、(D) フェノール性水酸基含有リン化合物、及び(E) 無機フィラーを含む絶縁樹脂組成物は、ハロゲンフリーでも難燃性を発揮し、硬化塗膜とした際に、機械



的や熱的な要因による応力集中に耐えられるような伸びの大きさと、ガラスクロス等の補強剤を含む構造の場合と同程度の熱膨張率とを実現させ、更に優れた高周波特性を発現することが見出された。

#### 【0012】

##### 【課題を解決する手段】

本発明1は、(A) ビフェニル構造を有するノボラック型エポキシ樹脂、(B) カルボン酸変性アクリロニトリルブタジエンゴム粒子、(C) トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂、(D) フェノール性水酸基含有リン化合物、及び(E) 無機フィラーを含む絶縁樹脂組成物に関する。

#### 【0013】

また、本発明2は、(C) 成分が、窒素含有量が12～22重量%のトリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂である、本発明1の絶縁樹脂組成物に関し、本発明3は、(A) 成分中のエポキシ基の個数に対する、(C) 成分及び(D) 成分中の水酸基の個数の合計の比が、0.6～1.3である、本発明1又は本発明2の絶縁樹脂組成物に関し、本発明4は、(B) 成分の重量に対する、(A) 成分の重量の比が、88/12～98/2である、本発明1～3のいずれかの絶縁樹脂組成物に関し、さらに、本発明5は、(D) 成分が、リン原子換算で、(A)～(D) 成分の重量の合計中、1.5～2.5重量%である、本発明1～4のいずれかの絶縁樹脂組成物に関する。

#### 【0014】

本発明6は、本発明1～5のいずれかの絶縁樹脂組成物を支持体表面に半硬化させた、支持体付き絶縁フィルムに関する。本発明7は、本発明6の支持体付き絶縁フィルムのフィルムを硬化させた絶縁層を含む、多層配線板に関し、本発明8は、本発明1～5のいずれかの絶縁樹脂組成物を硬化させた絶縁層を含む、多層配線板に関する。

#### 【0015】

本発明9は、(イ) 本発明1～5のいずれかの絶縁樹脂組成物を、内層回路を有する基板に塗工する工程、(ロ) 絶縁樹脂組成物を硬化させて絶縁層を得る工程、並びに(ハ) 絶縁層表面に外層回路を形成する工程、を含む、多層配線板の

製造方法に関する。本発明10は、(イ') 本発明6の支持体付き絶縁フィルムを内層回路を有する基板上に積層する工程、(ロ') 支持体付き絶縁フィルムのフィルムを硬化させて絶縁層を得る工程、並びに(ハ') 絶縁層表面に外層回路を形成する工程、を含む、多層配線板の製造方法に関する。

# 【0016】

## 【発明の実施の形態】

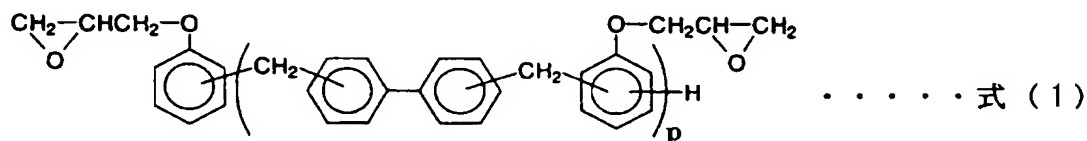
本発明の絶縁樹脂組成物は、(A) ビフェニル構造を有するノボラック型エポキシ樹脂、(B) カルボン酸変性アクリロニトリルブタジエンゴム粒子、(C) トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂、(D) フェノール性水酸基を含有するリン化合物、及び(E) 無機フィラーを含む。

# 【0017】

本発明における、(A) ビフェニル構造を有するノボラック型エポキシ樹脂とは、分子中にビフェニル誘導体の芳香族環を含有したノボラック型のエポキシ樹脂をいい、例えば、式(1)：

# 【0018】

## 【化1】



# 【0019】

(式中、pは、1～5を示す)で示されるエポキシ樹脂が挙げられる。これらは単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

# 【0020】

市販品としては、日本化薬株式会社製のNC-3000S (pが1.7の式(1)のエポキシ樹脂)、NC-3000S-H (pが2.8の式(1)のエポキシ樹脂)が挙げられる。

# 【0021】

本発明における、(B) カルボン酸変性アクリロニトリルブタジエンゴム粒子とは、アクリロニトリル、ブタジエン及びカルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸等）を共重合させ、かつ共重合する段階で、部分的に架橋させ、粒子状にしたものである。カルボン酸は、アクリル酸が好ましい。また、粒子の大きさは、一次平均粒子径で、60～80 nmであることができる。これらは、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0022】

市販品としては、例えば、日本合成ゴム株式会社製の X E R - 9 1 が挙げられる。

#### 【0023】

本発明における、(C) トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂とは、クレゾールノボラック型フェノール樹脂の主鎖にトリアジン環を含むクレゾールノボラック型フェノール樹脂をいう。窒素含有量は、トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂中、12～22重量%が好ましく、より好ましくは17～19重量%であり、特に好ましくは18重量%である。分子中の窒素含有量がこの範囲であると、誘電損失が大きくなりすぎることなく、絶縁樹脂組成物をワニスとする場合に、溶剤への溶解度が適切で、未溶解物の残存量が抑えられる。トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂は、数平均分子量が、500～600であるものを用いることができる。これらは単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0024】

なお、トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂は、クレゾールとアルデヒドとトリアジン環含有化合物を、pH 5～9の条件下で反応させて得ることができる。クレゾールは、o-、m-、p-クレゾールのいずれも使用することができ、トリアジン環含有化合物としてはメラミン、グアナミン及びその誘導体、シアヌル酸及びその誘導体を使用することができる。

#### 【0025】

市販品としては、大日本インキ化学工業（株）製のトリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂フェノライト E X B - 9 8 2 9 （窒素含有量 1 8

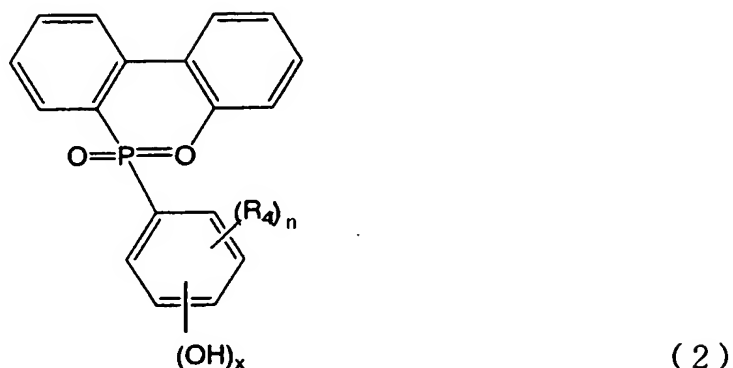
重量%) が挙げられる。

【0026】

本発明における、(D) フェノール性水酸基含有リン化合物は、式 (2) :

【0027】

【化2】



【0028】

(式中、 $n$ が、1の場合、 $R_4$ は、水素原子、直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、 $n$ が2の場合、それぞれの $R_4$ は独立して、水素原子、直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基であるか、2つの $R_4$ は、それぞれが結合している炭素原子と一緒にあって、非置換又はアルキル基若しくはシクロアルキル基で置換されているベンゼン環を形成し、 $x$ は、2以上の自然数である)で示されるような、フェノール性水酸基を含有するリン化合物である。これらは、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0029】

式 (2) において、 $R_4$ が直鎖状若しくは分枝状のアルキル基の場合、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基が好ましく、シクロアルキル基の場合は、 $C_6 \sim C_8$ シクロアルキル基が好ましい。アリール基の場合、フェニル基が好ましく、アラルキルの場合、 $C_7 \sim C_{10}$ アラルキル基が好ましい。 $x$ は、2が好ましい。また、式 (2) において、 $n$ が2であり、2つの $R_4$ が、それぞれが結合している炭素原子と一緒にあって、2つの $R_4$ は、それぞれが結合している炭素原子と一緒にあって、非置

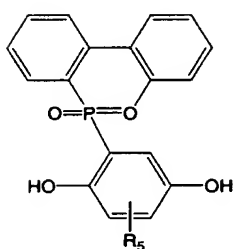
換又はアルキル基若しくはシクロアルキル基で置換されているベンゼン環を形成する場合は、非置換又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基若しくは $C_6 \sim C_8$ シクロアルキル基で置換されているベンゼン環が好ましい。

### 【0030】

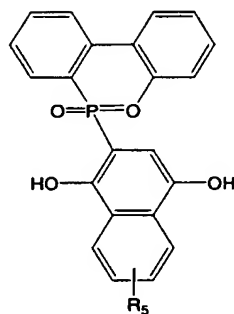
具体的には、式(3)又は式(4)：

### 【0031】

### 【化3】



(3) 又は



(4)

### 【0032】

(式中、 $R_5$ は、水素原子、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $sec$ -ブチル、 $tert$ -ブチル基、シクロヘキシル基を表す)で示されるリン化合物が挙げられる。

### 【0033】

特に、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキシド及びそれらの誘導体が好ましい。

### 【0034】

市販品としては、三光株式会社製のHCA-HQが挙げられる。

### 【0035】

本発明における、(E)無機フィラーは、特に限定されないが、シリカ、溶融シリカ、タルク、アルミナ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、水酸化カルシウム、アエロジル及び炭酸カルシウムが挙げられる。無機フィラーには、分散性

を高める等の目的で、これらをシランカップリング剤等の各種カップリング剤で処理したものを含む。これらは、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、誘電特性や低熱膨張の点からシリカが好ましい。

#### 【0036】

本発明の絶縁樹脂組成物における、(A) ビフェニル構造を有するノボラック型エポキシ樹脂の配合量は、(A)～(D)成分の重量の合計中、55～75重量%であり、より好ましくは62～72重量%である。配合量がこの範囲にあると、はんだ耐熱性が良好で、かつ絶縁樹脂組成物を、支持体に塗布した際に、流動性が適切で、硬化塗膜に凹凸が発生しやすいということもない。

#### 【0037】

本発明の絶縁樹脂組成物における、(B) カルボン酸変性アクリロニトリルブタジエンゴム粒子の配合量は、(A)～(D)成分の重量の合計中、2～10重量%の範囲が好ましく、より好ましくは3～6重量%である。配合量がこの範囲にあると、絶縁樹脂組成物を、支持体に塗布した際の塗膜外観が乾燥前後で良好で、粗化によるむらの発生や、絶縁信頼性が不足するという問題が起こりにくい。

#### 【0038】

(A)成分と(B)成分の配合量は、(A)成分の重量/(B)成分の重量で、 $88/12 \sim 98/2$ であることが好ましく、より好ましくは $93/17 \sim 97/3$ である。配合量の比がこの範囲にあると、はんだ耐熱性、絶縁信頼性が良好で、かつ絶縁樹脂組成物を支持体に塗布した際の塗膜外観が良好で、流動性流動性が適切で、硬化塗膜に凹凸が発生しやすいという問題や、粗化によるむらの発生や、絶縁信頼性が不足するという問題が起こりにくい。

#### 【0039】

本発明の絶縁樹脂組成物における、(C) トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂の配合量は、(A)～(D)成分の重量の合計中、4～15重量%であり、より好ましくは5～9重量%である。配合量がこの範囲にあると、粗化形状を粗くせずに導体層との十分な接着強度を確保することができ、硬化塗膜の誘電損失、熱膨張係数、伸びが良好であり、熱ストレス試験による断線

発生や誘電損失悪化といった問題が起こりにくい。

#### 【0040】

本発明の絶縁樹脂組成物における、(D)フェノール性水酸基含有リン化合物の配合量は、(A)～(D)成分の重量の合計中、リン原子換算で、1.5～2.5重量%の範囲であり、より好ましくは1.8～2.2重量%の範囲である。配合量がこの範囲にあると、難燃性が良好で（例えば、UL-94規格に基づく手法でV-0達成）、絶縁信頼性に優れ、かつ硬化塗膜のTgが低すぎることもない。

#### 【0041】

本発明の絶縁樹脂組成物において、(A)成分中のエポキシ基の個数に対する、(C)成分中の水酸基と(D)成分中の水酸基の個数の合計の比（水酸基の個数／エポキシ基の個数）は、0.6～1.3の範囲が好ましく、より好ましくは0.75～1.25である。これらの比がこの範囲にあると、硬化が十分であり、硬化塗膜の誘電損失、熱膨張係数を小さくすることができる一方、塗膜の十分な伸びが得られる。また、適度な粗化が可能で、その結果、十分な導体層との接着強度が得られる。

#### 【0042】

また、本発明の絶縁樹脂組成物において、(A)成分中のエポキシ基の個数に対する、(C)成分中の水酸基の個数の比（水酸基の個数／エポキシ基の個数）は、0.15～0.50が好ましく、より好ましくは0.17～0.30である。これらの比がこの範囲にあると、塗膜の伸び率が大きく、導体層との接着強度が不足するという問題が起こることもない。

#### 【0043】

本発明の絶縁樹脂組成物における、(E)無機フィラーの配合量は、(A)～(E)成分の容積の合計中、5～35容積%の範囲であることが好ましく、より好ましくは、10～30容積%である。配合量がこの範囲にあると、熱膨張係数と誘電損失が大きくなることもなく、絶縁層を内層回路上に形成するのに、十分なフローが得られる。なお、本発明の絶縁樹脂組成物に無機フィラーを分散させるには、例えば、ニーダー、ボールミル、ビーズミル、3本ロール等既知の混練

方法を用いることができる。

#### 【0044】

本発明の絶縁樹脂組成物には、反応促進剤として、潜在性の熱硬化剤である各種イミダゾール類やBF<sub>3</sub>アミン錯体を配合してもよい。絶縁樹脂組成物の保存安定性、Bステージにした際の取り扱い性及びはんだ耐熱性の点から、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテートが好ましい。これらの配合量は、絶縁樹脂組成物中の(A)ビフェニル構造を有するノボラック型エポキシ樹脂に対して、0.2～0.6重量%の範囲が好ましい。これらの範囲にあると、十分なはんだ耐熱性、良好な絶縁樹脂組成物の保存安定性及びBステージにした際の良好な取り扱い性が得られる。

#### 【0045】

本発明の絶縁樹脂組成物には、必要に応じて、顔料、レベリング剤、消泡剤、イオントラップ剤等の添加剤を配合してもよい。

#### 【0046】

絶縁樹脂組成物は、溶剤に希釈してワニスにして、内層回路を形成した絶縁基板に塗工し、硬化させて絶縁層とすることができる。溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール類、エチルエトキシプロピオネート等のエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類が挙げられる。これらの溶剤は、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。絶縁樹脂組成物に対する溶剤の使用量は、特に限定されず、従来から使用されている量とすることができる。

#### 【0047】

本発明の絶縁樹脂組成物、及び上記のワニスを、支持体の少なくとも片面に塗工し、半硬化させることにより、支持体付き絶縁フィルムを形成することができる。支持体としては、銅やアルミニウム等の金属箔、ポリエステルやポリイミド等の樹脂のキャリアフィルムが挙げられる。



**【0048】**

絶縁樹脂組成物をワニスとして、コンマコートでキャリアフィルムや銅箔に塗工する場合は、絶縁樹脂組成物の全固形分量が、40～70重量%となるように溶剤の使用量を調節することが好ましいが、またフィルム形成用の設備にあわせて量を調整することもできる。

**【0049】**

具体的に、図1を参照して、本発明の絶縁樹脂組成物を用いた多層配線板の製造工程を説明する。ただし、多層配線板の製造工程は、これらには限定されない。

**【0050】**

まず、絶縁基板2上に第一の回路パターン1aを形成した回路板3を用意する〔図1-(a)参照〕。絶縁基板2は、通常の配線板において用いられている公知の積層板、例えば、ガラスクロス-エポキシ樹脂、紙-フェノール樹脂、紙-エポキシ樹脂、ガラスクロス・ガラス紙-エポキシ樹脂等を用いることができるが、特に限定されない。

**【0051】**

また、回路パターン1aを形成する方法も特に限定されず、銅箔と前記絶縁基板を張り合わせた銅張積層板を用い、銅箔の不要な部分をエッチング除去するサブトラクティブ法や、前記絶縁基板の必要な部分に無電解めっきによって回路を形成するアディティブ法等、公知の配線板の製造法を用いることができる。

**【0052】**

また、図1-(a)には絶縁基板2の片面に形成した導体層をエッチングして回路パターン1aを形成した例を示すが、両面銅張積層板を用いて回路パターン1aを絶縁基板2の両面に形成することもできる。

**【0053】**

次に、回路パターン1aの表面を接着性に適した状態となるように粗化处理する。この手法も、特に限定されず、例えば、次亜塩素酸ナトリウムのアルカリ水溶液により導体層1aの表面に酸化銅の針状結晶を形成し、形成した酸化銅の針状結晶をジメチルアミンボラン水溶液に浸漬して還元するといった公知の製造方

法を用いることができる。そして、回路パターン 1 a を有する回路板 3 の片面又は両面に絶縁樹脂組成物層 4 b を形成する。絶縁樹脂組成物層は、本発明の絶縁樹脂組成物を用いるものであれば、その形成方法は特に限定されない。例えば、本発明の絶縁樹脂組成物を、回路パターン 1 a を有する回路板 3 の片面又は両面にカーテンコート、ロールコート等を用いて塗布し、形成する方法、本発明の絶縁樹脂組成物を半硬化又は硬化させて得られる支持体付きフィルムを用いて、ラミネート法又はプレスによって形成する方法が挙げられる。その後、絶縁樹脂組成物層を硬化させ、絶縁層を得る。なお、支持体付きフィルムを用いた場合は、適宜、支持体をはがして、硬化させる。硬化温度は、後のめっき処理、銅のアニール処理等を考慮した温度、時間であり、例えば 160℃～200℃で 20～60 分間とすることができる。この範囲であれば、後のめっき処理時に適切な銅との接着性が得られ、まためっき処理時にアルカリ処理液に浸食されにくいといった傾向となる。

#### 【0054】

更に、内層回路 1 a と外層回路を層間接続するために絶縁層にホール 5 c を形成することもできる。このホールの形成手法も特に限定されず、レーザー法やサンドブラスト法等の公知の方法を用いることができる。

#### 【0055】

次いで、絶縁層 6 c 上に第二の回路パターン 1 d 及びビアホールを形成し、第一の回路パターン 1 a と層間接続させる〔図 1 - (d) 参照〕。

#### 【0056】

導体層を、めっき法で形成する場合は、まず、絶縁層 6 c を酸性粗化液で処理する。酸性粗化液としては、クロム／硫酸粗化液、アルカリ過マンガン酸粗化液、フッ化ナトリウム／クロム／硫酸粗化液、テトラフルオロホウ酸粗化液などを用いることができる。次に、塩化第一スズの塩酸水溶液に浸漬して、中和処理を行い、更に塩化パラジウム系の液に浸漬して、パラジウムを付着させる種付処理を行う。

#### 【0057】

次に、無電解めっき液に浸漬することにより、絶縁層 6 c 上に厚さが 0.3～

1.  $5\mu\text{m}$ の無電解めっき層を析出させ、必要により更に電気めっきを行い、導体層として適切な厚さとする。無電解めっき液、及び電気めっきの方法は、公知のものを用いることができ、特に限定されない。次いで、不要な部分をエッチング除去して回路パターン1dを形成する。

#### 【0058】

なお、絶縁層を粗化し、種付した後、めっきレジストでマスクを形成し、必要な部分にのみ無電解めっき層を析出させ、次いでめっきレジストを除去して、回路パターン1dを形成することもできる。更に、絶縁層の形成に銅箔を支持体とした支持体付き絶縁フィルムを用いた場合には、第二の回路パターンをエッチング法で形成することができる。エッチング法は、特に限定されず、厚み $3\mu\text{m}$ の極薄銅箔を用いて、パターンめっき法も用いることができる。

#### 【0059】

以下、上記と同様にして、回路パターン1dの粗化処理を行い、第二の絶縁層6fを形成し、更に第三の回路パターン1gを形成し、第二の回路パターン1dと層間接続させる〔図1-(f)、図1-(g)参照〕。

#### 【0060】

同様の工程を繰り返して、層数の多い多層配線板を製造することができる。

#### 【0061】

本発明の絶縁樹脂組成物、支持体付き絶縁フィルム及び多層配線板は、LSIやチップ部品等の電子部品に使用することができる。

#### 【0062】

##### 【実施例】

以下、具体例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

#### 【0063】

##### 実施例1

(1) ガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板（銅箔の厚さ $18\mu\text{m}$ 、基板厚み $0.8\text{mm}$ 、両面粗化箔を両面に有する、日立化成工業株式会社製、MCL-E-67）にエッチングを施して、片面に回路パターン（以下、第1回路パターン

とする)を有する回路板を作製した。

#### 【0064】

(2) 下記組成で絶縁樹脂組成物のワニスを作製した。この絶縁樹脂組成物のワニスを、PETフィルム上に塗工し、100℃で、10分間乾燥させて、膜厚 $50 \pm 3 \mu\text{m}$ の絶縁樹脂付フィルムロールを作製した。この絶縁樹脂付フィルムを、上記の回路板の片面に、絶縁樹脂側が第1回路パターンと接するようにして、バッチ式真空加圧ラミネーター(名機株式会社製、MVL P-500)を用いてラミネートした。

#### 【0065】

- ・ビフェニル系エポキシ樹脂、NC3000S-H(日本化薬株式会社製) 80重量部
- ・カルボン酸変性アクリロニトリルブタジエンゴム粒子、XER-91SE-15(JSR株式会社) 5重量部
- ・トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂、フェノライトEXB-9829(窒素含有量18%、水酸基当量151、大日本インキ化学工業株式会社製) 9重量部
- ・リン含有化合物、HCA-HQ(三光株式会社製) 26重量部
- ・無機フィラー、球状シリカ、アドマファインSC-2050(株式会社アドマテックス社製) 40重量部
- ・イミダゾール誘導体化合物、1-シアノエチル-2フェニルイミダゾリウムトリメリテート、2PZ-CNS(四国化成工業株式会社製) 0.24重量部
- ・溶剤、メチルエチルケトン 55重量部

#### 【0066】

(3) 回路板にラミネートされた絶縁樹脂付フィルムからPETフィルムを剥がし、180℃、60分間の硬化条件で絶縁樹脂を硬化させ、第1の絶縁層を形成させた。

#### 【0067】

(4) 第1の絶縁層に、層間接続用のホールを、CO<sub>2</sub>レーザ加工機(日立ビアメカニクス製、LCO-1B21型)を使用し、ビーム径80 $\mu\text{m}$ 、周波数50

0Hzでパルス幅  $5\ \mu\text{sec}$ 、ショット数7の条件で作製した。

#### 【0068】

(5) このホールを作製した回路板を、膨潤液（ジエチレングリコールモノブチルエーテル：200ml/l、NaOH：5g/lの水溶液）を70℃に加温して5分間浸漬処理し、次いで、粗化液（KMnO<sub>4</sub>：60g/L、NaOH：40g/Lの水溶液）を80℃に加温して10分間浸漬処理し、その後中和液（SnCl<sub>2</sub>：30g/l、HCl：300ml/lの水溶液）に室温で5分間浸漬処理して中和し、第1の絶縁層を粗化させた。

#### 【0069】

(6) 粗化させた第1の絶縁層表面に、第2の回路パターンを形成するために、まず回路基板を、PdCl<sub>2</sub>を含む無電解めっき用触媒液（日立化成工業株式会社製、HS-202B）に、室温で10分間浸漬処理し、水洗し、次いで無電解銅めっき液（日立化成工業株式会社製、CUST-201）に、室温で15分間浸漬し、さらに硫酸銅電解めっきを行った。その後、アニールを180℃で、30分間行い、絶縁層表面上に厚さ20 $\mu\text{m}$ の導体層を形成させた。次に、導体層の銅表面の酸化皮膜を#600のバフロール研磨で除去した後、エッチングレジストを形成し、不要な部分をエッチングした後、エッチングレジストを除去して、バイアホールで第1の回路パターンと接続した第2の回路パターンを形成させた。

#### 【0070】

(7) 更に、多層化するために、第2の回路パターンの導体表面を、亜塩素酸ナトリウム：50g/l、NaOH：20g/l、リン酸三ナトリウム：10g/lの水溶液に85℃で、20分間浸漬し、水洗した後、80℃で20分間乾燥させて、第2の回路パターンの導体表面上に酸化銅の凹凸を形成させた。

#### 【0071】

(8) 更に(2)～(6)の工程を繰り返して、3層の多層配線板を作製した。

#### 【0072】

### 実施例2

実施例1において、ビフェニル系エポキシ樹脂（NC3000S-H）の配合

量を 82.8 重量部、トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂（フェノライト EXB-9829）の配合量を 12.2 重量部とした。その他は、実施例 1 と同様にして行った。

#### 【0073】

##### 実施例 3

実施例 1 において、無機フィラーを水酸化アルミニウム（昭和電工社製、ハイジライト H-42M）に置き換え、その他は実施例 1 と同様にして行った。

#### 【0074】

##### 比較例 1

実施例 1 において、トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂（フェノライト EXB-9829）を、フェノールノボラック樹脂（HP-850、水酸基当量 106、日立化成工業株式会社製）4.7 重量部に置き換えた。その他は実施例 1 と同様にして行った。

#### 【0075】

##### 比較例 2

実施例 1 において、トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂（フェノライト EXB-9829）をクレゾールノボラックフェノール樹脂（KA-1165、水酸基当量 119、大日本インキ化学工業株式会社製）5.2 重量部に置き換えた。その他は実施例 1 と同様にして行った。

#### 【0076】

##### 比較例 3

実施例 1 において、トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂（フェノライト EXB-9829）をフェノールノボラック型トリアジン環含有フェノール樹脂（フェノライト LA-7032、窒素含有量 5%、水酸基当量 120、大日本インキ化学工業株式会社製）5.3 重量部に置き換えた。その他は実施例 1 と同様にして行った。

#### 【0077】

##### 比較例 4

実施例 1 において、トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂

EXB-9829 をフェノールノボラック型トリアジン環含有フェノール樹脂フェノライト LA-1356 (窒素含有量 19%、水酸基当量 146、大日本インキ化学工業株式会社製) 6.4 重量部とした。その他は実施例 1 と同様に行なった。

#### 【0078】

以上のようにして作製した多層配線板について、難燃性、外層回路との接着強度、絶縁層の粗化後の表面粗さ、絶縁層 (塗膜) の伸び率、絶縁層の冷熱サイクル試験下でのクラック発生率、不飽和雰囲気下での絶縁信頼性加速試験、288℃ はんだ耐熱性試験、熱膨張係数、絶縁樹脂単体の誘電率、誘電損失を試験した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0079】

##### 〔難燃性〕

実施例 1～4、比較例 1～4 の工程において、それぞれガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板 (銅箔の厚さ  $18\mu\text{m}$ 、両面粗化箔を両面に有する日立化成工業株式会社製 MCL-E-67) にエッチングを施して基板を作製した後 (ただし、回路パターンは設けていない)、この基板の両面に、片側の絶縁層の厚さが  $150\mu\text{m}$  となるように実施例 1 の絶縁樹脂組成物を塗工し、 $180^\circ\text{C}$  で、1 時間後加熱を行うことにより、難燃性の試験片を作製した。試験片を、UL-94 法に従い試験した。

#### 【0080】

##### 〔塗膜の伸び率〕

実施例 1～4、比較例 1～4 の工程中、得られた絶縁樹脂組成物のワニス、それぞれ銅箔に塗工し、 $80^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥させ、 $180^\circ\text{C}$ 、60 分間で硬化させ、さらに電解めっき後、 $180^\circ\text{C}$ 、30 分間のアニールをした後、銅をエッチング除去し、硬化させた絶縁樹脂塗膜を得た。この塗膜を、幅  $10\text{mm}$ 、塗膜の膜厚  $50\mu\text{m}$ 、長さ  $100\text{mm}$  に切断し、オートグラフ引張試験 (チャック間距離  $50\text{mm}$ ) により引っ張り、破断するまでの伸びを求めた。

#### 【0081】

##### 〔外層回路との接着強度〕

実施例 1～4、比較例 1～4 で得られた多層配線板の L1 導体層（第 3 回路層）の一部（幅 10 mm、長さ 100 mm）の一端を剥がして、つかみ具（東洋ボールドウィン社製、100 kg テンシロン装置）でつかみ、垂直方向に約 50 mm、室温中で引き剥がした時の荷重を測定した。

#### 【0082】

〔粗化後の表面粗さ〕

実施例 1～3、比較例 1～4 で得られた多層配線板の外層回路（第 3 回路パターン）を過硫酸アンモニウム水溶液中でエッチングして、銅を除去した試験片を作製した。この試験片を 2 mm 角程度に切断し、（株）キーエンス社製超深度形状測定顕微鏡 VK-8500 型を用いて、試験片中の異なる箇所 3 点について、測定長さ 149  $\mu\text{m}$ 、倍率 2000 倍、分解能 0.05  $\mu\text{m}$  の条件で測定し、測定長さ 149  $\mu\text{m}$  中の粗さの最大部から最小部を引いた値を粗化後の表面粗さとし、3 箇所の平均値を算出した。

#### 【0083】

〔不飽和雰囲気下での絶縁信頼性加速試験〕

実施例 1～4、比較例 1～4 で作製した多層配線板において、絶縁層の層間方向に電圧印加できるように端子部にリード線をはんだ付けで固定した。そして、絶縁層の間方向の絶縁抵抗を、室温中で 50 V、1 分印加して測定した。更に、これを試料とし、130℃、85% RH の不飽和雰囲気下で、直流電圧 6 V を印加しながら 50 時間毎に試料を取り出し、室温中で 50 V、1 分印加して測定した時に、 $10^8 \Omega$  以上を示すまでの時間を絶縁信頼性の時間として表した。

#### 【0084】

〔288℃はんだ耐熱性〕

実施例 1～4、比較例 1～4 で作製した多層配線板を、25 mm 角に切断し、288℃ $\pm$ 2℃に調整したはんだ浴に浮かべ、ふくれが発生するまでの時間を調べた。

#### 【0085】

〔熱膨張係数〕

実施例 1～4、比較例 1～4 の工程中、得られた絶縁樹脂組成物のワニスを、



を銅箔に塗工し、80℃で10分間乾燥させ、180℃、60分間で硬化させ、さらに電解めっき後、180℃、30分間のアニールをした後、銅をエッチング除去し、絶縁樹脂塗膜を得た。この塗膜を、幅4mm、塗膜膜厚50 $\mu$ m、長さ20mmに切断し、2000型熱分析システム943TMA (Du Pont 製) を用いて、引っ張り法、加重5gの条件で測定し、30～100℃間の平均熱膨張係数で表した。

#### 【0086】

##### 〔誘電率、誘電損失〕

実施例1～4、比較例1～4の工程中、得られた絶縁樹脂組成物のワニスを、銅箔に塗工し、80℃で10分間乾燥させ、180℃、60分間で硬化させ、さらに電解めっき後、180℃、30分間のアニールをした後、銅をエッチング除去し、絶縁樹脂塗膜を得た。この塗膜を、幅1.7mm、塗膜膜厚50 $\mu$ m、長さ100mmに切断し、空洞共振器HP8753ES ((株) 関東電子製) を用いて、1GHzにおける誘電率( $\epsilon_r$ )及び誘電正接( $\tan \delta$ )を求めた。

#### 【0087】

【表 1】

|                        |  | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 | 比較例<br>4    |
|------------------------|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------|
| ビフェニル系エポキシ樹脂           | NC3000S-H                                  | 80       | 82.8     | 80       | 80       | 80       | 80       | 80          |
| アクリロニトリルアタキシエンゴム<br>粒子 | XER-91 se-15                               | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5           |
| トリアジン環含有フェノール<br>樹脂    | フェノライトEXB-9829 (18%)<br>フェノライトLA-7032 (5%) | 9.0      | 12.2     | 9.0      |          |          | 5.3      | 9.0         |
| フェノールノボラック樹脂           | HP-850                                     |          |          |          | 4.7      |          |          |             |
| クレゾールノボラック樹脂           | KA-1165                                    |          |          |          |          | 5.2      |          |             |
| リン化合物                  | HCA-HQ                                     | 26       | 26       | 26       | 26       | 26       | 26       | 26          |
| 無機フィラー                 | 球状シリカ<br>水酸化アルミニウム                         | 40       | 40       | 40       | 40       | 40       | 40       | 40          |
| イミダゾール誘導体              | 2PZ-CNS                                    | 0.24     | 0.24     | 0.24     | 0.24     | 0.24     | 0.24     | 0.24        |
| 溶剤                     | メチルエチルケトン                                  | 55       | 55       | 55       | 55       | 55       | 55       | 55          |
| 水酸基／エポキシ基*1            |  | 0.81     | 0.96     | 0.96     | 0.75     | 0.75     | 0.75     | 0.81        |
| 水酸基／エポキシ基*2            |  | 0.22     | 0.25     | 0.22     | 0.16     | 0.16     | 0.16     | 0.22        |
| 難燃性                    |  | V-0      | V-0      | V-0      | V-0      | V-0      | V-0      | V-0         |
| 塗膜の伸び率                 | (%)  | 8        | 7        | 7        | 5        | 4        | 5        | 4           |
| 粗化後の表面粗さ               |  | 1~2      | 1~2      | 1~2      | 1~2      | 1~2      | 1~2      | 4~5         |
| 接着強度                   | (kN/m)                                     | 0.9      | 0.8      | 0.9      | 0.4      | 0.3      | 0.4      | 0.6         |
| 絶縁信頼性加速試験              | (h)  | >300     | >300     | >300     | >300     | >300     | >300     | 150~<br>300 |
| 288℃はんだ耐熱性             | (秒)  | >60      | >60      | >60      | >60      | >60      | >60      | >60         |
| 熱膨張係数                  | (ppm)                                      | 40       | 42       | 40       | 53       | 51       | 59       | 52          |
| 誘電率                    | ( $\epsilon_r$ )                           | 3.1      | 3.0      | 3.1      | 3.3      | 3.3      | 3.4      | 3.1         |
| 誘電損失                   | ( $\tan \delta$ )                          | 0.013    | 0.014    | 0.015    | 0.021    | 0.021    | 0.026    | 0.014       |

\*1 (トリアジン環含有フェノール樹脂とリン化合物中の水酸基の合計の個数)

(ビフェニル系エポキシ樹脂のエポキシ基の個数)

\*2 (トリアジン環含有フェノール樹脂の水酸基の個数)

(ビフェニル系エポキシ樹脂のエポキシ基の個数)

ただし、トリアジン環含有フェノール樹脂は、比較例 2 及び 3 では、フェノールノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂とする。

【0088】

表から、本発明の絶縁樹脂組成を用いた多層配線板の特性は、実施例 1~3 に

示したように、難燃性に優れ、また塗膜の伸び率が大きく、粗化後の表面粗さが小さいながら、回路パターンとの接着強度が良好で微細配線化に適しており、絶縁信頼性、288℃はんだ耐熱性にも優れている。更に、熱膨張係数、誘電特性に優れた多層配線板を製造できることが可能なことを証明できた。

#### 【0089】

一方、本発明の絶縁樹脂組成物を必須に含んでいない比較例1～4に示す多層配線板は、熱膨張係数、誘電特性、回路導体との接着強度に劣ることが証明された。

#### 【0090】

##### 【発明の効果】

本発明の絶縁樹脂組成物は、ハロゲンフリーでも難燃性を発揮し、塗膜とした際に、機械的や熱的な応力集中に耐えられるような伸びの大きさと、ガラスクロスを含む場合と同程度の熱膨張率と、優れた高周波特性を発現するものであり、この絶縁樹脂組成物を用いた支持体付き絶縁フィルム、多層配線板は、近年の電子機器の小型化、軽量化、多機能化に対応し得るものである。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

(a)～(g)は多層配線板を製造する工程を説明する断面図である。

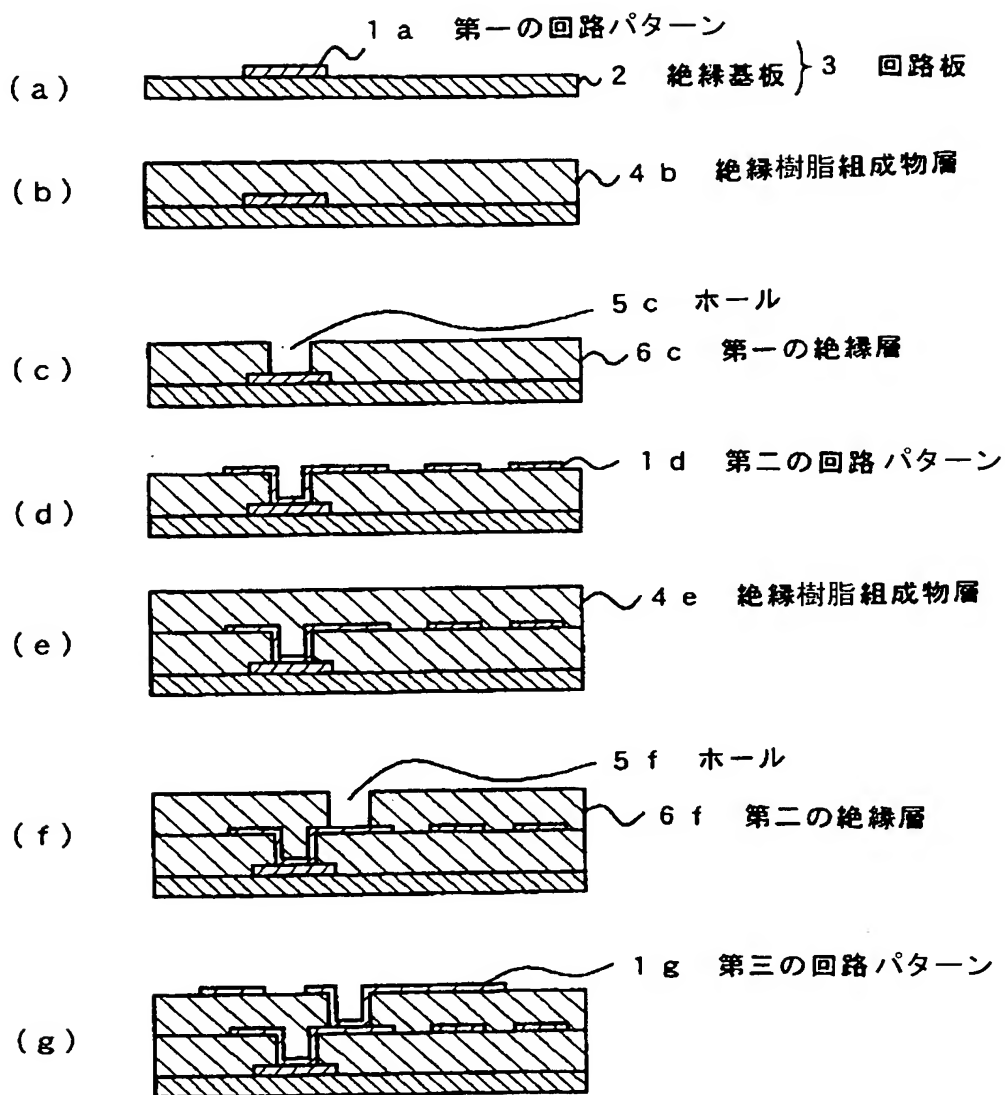
##### 【符号の説明】

- 1 a、1 d、1 g 回路パターン
- 2 絶縁基板
- 3 回路板
- 4 b、4 c 絶縁樹脂組成物層
- 5 c、5 f ホール
- 6 c、6 f 絶縁層

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲンフリーでも難燃性を発揮し、塗膜とした際に、機械的や熱的な応力集中に耐えられるような伸びの大きさと、ガラスクロスを含む場合と同程度の熱膨脹率と、優れた高周波特性を発現する絶縁樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ビフェニル構造を有するノボラック型エポキシ樹脂、(B) カルボン酸変性アクリロニトリルブタジエンゴム粒子、(C) トリアジン環含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂、(D) フェノール性水酸基含有リン化合物、及び(E) 無機フィラーを含む絶縁樹脂組成物である。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 3 9 4 5 6

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 4 5 5 ]

1. 変更年月日 1 9 9 3 年 7 月 2 7 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

氏 名 日立化成工業株式会社